



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

PCT/PTO 02 SEP 2004  
Office européen  
des brevets

REC'D 15 APR 2003

WIPO.

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405179.9

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr.:  
Application no.: 02405179.9  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 11.03.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zum Austausch der Anionen kationischer Verbindungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

### Verfahren zum Austausch der Anionen kationischer Verbindungen

Kationische organische Verbindungen haben auf verschiedenen Gebieten der Chemie und Medizin eine grosse Bedeutung, z. B. als Farbstoffe, UV-Absorber, optische Aufheller, Weichgriffmittel, Pharmazeutika, Biocide usw.

Die Gegenionen dieser Produkte, d.h. die Anionen, spielen normalerweise für die eigentliche Wirkungsweise eine eher untergeordnete Rolle. Für die Löslichkeit aber sind sie von eminenter Bedeutung und entscheiden oft darüber, ob ein Produkt kommerzielle Bedeutung erlangt oder nicht, wobei es in den meisten Fällen darum geht, ihm eine möglichst gute Wasserlöslichkeit zu verleihen. Aber auch der umgekehrte Fall, eine Erhöhung der Lipophilität durch die Wahl eines geeigneten Anions, wie z.B. Stearat, kann von grossem Interesse sein.

Die bei der Synthese der kationischen Verbindungen zur Kationisierung verwendeten Alkylierungsmittel erzeugen nun aber meistens solche Anionen, die den Produkten in Wasser eine mässige bis schlechte Löslichkeit verleihen, z.B. Methylsulfate oder insbesondere die Halogenide. Gut löslich machende Anionen sind dagegen z. B. Acetate, Formiate, Lactate, Methansulfonate, Tartrate usw., für deren direkte Herstellung in der Synthese es keine Reagenzien gibt. Sie müssen also nachträglich durch Austausch der "unlöslichen" Anionen eingeführt werden. Es existieren denn auch eine ganze Reihe von Methoden für dieses Problem, wobei aber die meisten nur auf ganz bestimmte Produkte anwendbar und/oder toxikologisch bedenklich und/oder grosstechnisch unwirtschaftlich sind.

Es wurde nun gefunden, dass sich der Austausch der Anionen von kationischen organischen Verbindungen überraschenderweise sehr gut durch Umsetzung mit den Alkalisalzen der gewünschten Säuren, insbesondere den Kaliumsalzen, in nieder siedenden Alkoholen durchführen lässt. Die kationische Verbindung geht dabei zusammen mit dem neu eingeführten Anion in Lösung, während das ursprüngliche Anion in Form des im Alkohol schwerlöslichen Alkalisalzes ausfällt und durch Kärfiltration entfernt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Umwandlung schwerlöslicher Salze von kationischen organischen Verbindungen und Anionen

anorganischer Säuren in leichter lösliche Salze von organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass man

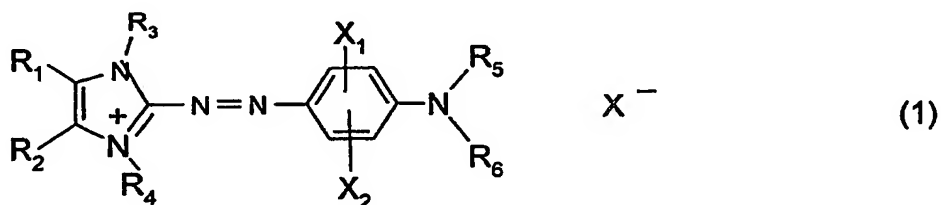
- a) ein in Wasser schwerlösliches Salz der kationischen organischen Verbindung mit dem Anion einer anorganischen Säure herstellt,
- b) dieses in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit einem Alkalisalz einer organischen Säure versetzt,
- c) das sich bildende schwerlösliche Alkalisalz der anorganischen Säure abfiltriert und
- d) gegebenenfalls die erhaltene Lösung in eine feste Form überführt.

Als kationische organische Verbindungen kommen z. B. UV-Absorber, Weichgriffmittel für Textilien und Antimicrobica, insbesondere jedoch optische Aufheller und Farbstoffe in Betracht.

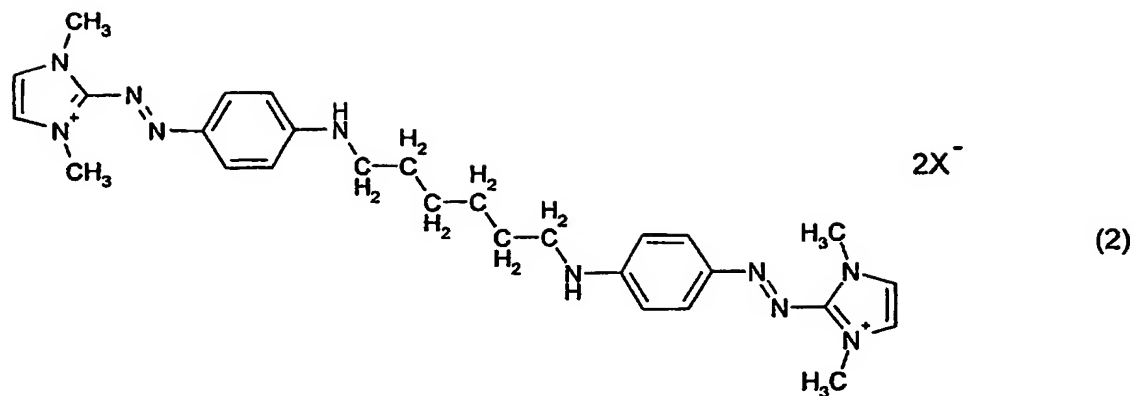
Bei den optischen Aufhellern handelt es sich z. B. um solche aus der Klasse der Stilbene, Bis-styryl-biphenyle, Bis-benzofuranyl-biphenyle, Bis-benzoxalyl-biphenyle, Bis-benzimidazolyl-derivate, Cumarinderivate oder Pyrazolinderivate.

Geeignete kationische Farbstoffe sind z. B. die im Colour Index unter dem Stichwort "Basic Dyes" aufgeführten Verbindungen, die in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, Kap. 3-5, Academic Press, New York, 1971, beschriebenen Farbstoffe sowie die zahlreich in der Patentliteratur beschriebenen Farbstoffe, die eine kationische Gruppe aufweisen.

Besonders geeignete Farbstoffe sind Mono- und Disazofarbstoffe, insbesondere solche die sich von 2-Amino-imidazol ableiten. Unter diesen sind insbesondere die Farbstoffe der Formeln



oder



geeignet, worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen oder Nitro,

$R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, substituiert durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder durch Phenyl,

$X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen,

$R_5$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_6$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, die jeweils unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sein können, oder worin  $R_6$  durch Phenyl oder durch  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist,

oder worin  $R_5$  and  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Piperazinring bilden, der am nicht an den Phenylring gebundenen Stickstoffatom durch  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl or Phenyl substituiert ist, oder der an diesem Stickstoffatom durch zwei solche Gruppen quaternisiert ist, wobei die als Substituenten am Stickstoffatom des Piperazinrings genannten  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- und Phenylreste unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sind,

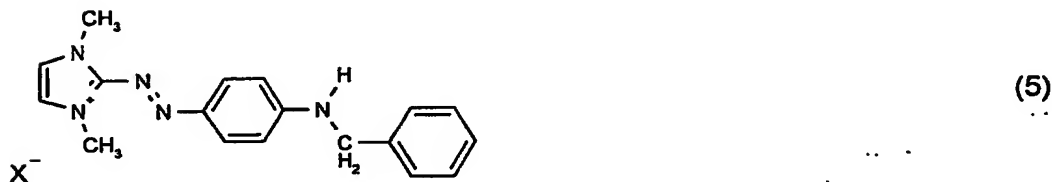
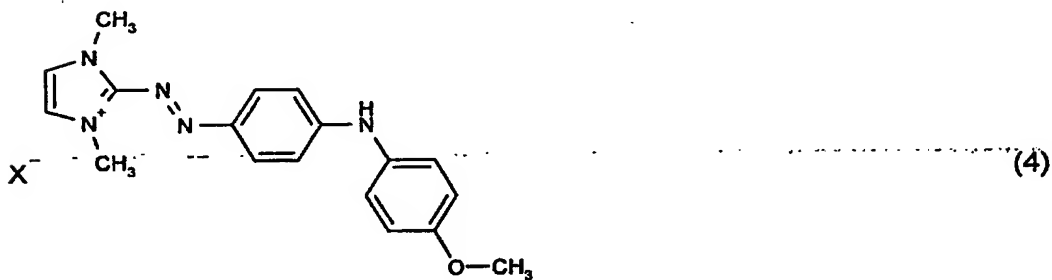
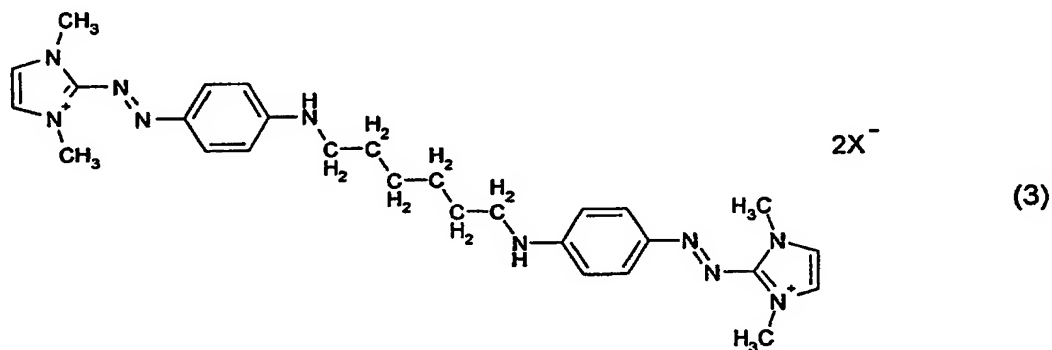
und worin  $X^-$  ein Anion bedeutet.

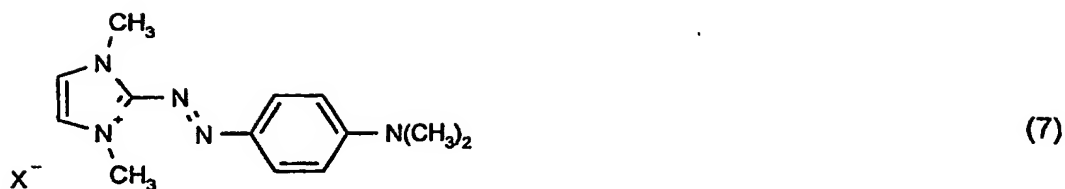
Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind unter Alkylresten geradkettige und verzweigte Alkylreste zu verstehen, z. B. Methyl, Ethyl, n- and iso-Propyl and n-, sec- and tert-Butyl.

Die Alkylreste und die Cycloalkylreste können ein- oder mehrmals substituiert sein, z. B. durch Hydroxy, Carboxy, Halogen, Cyano oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy.

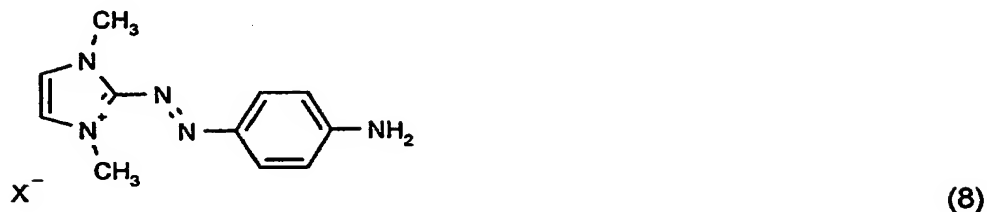
Die Alkoxyreste können 1 bis 12 C-Atome enthalten, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome. In Frage kommen z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, tert-Butoxy, n-Pentyloxy oder n-Hexyloxy. Die Alkoxygruppen können ebenfalls substituiert sein, z. B. mit den als mögliche Substituenten für die Alkylreste genannten Gruppen, insbesondere durch Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy.

Besonders geeignet für das erfindungsgemässe Verfahren sind ferner die Farbstoffe der Formeln





und



worin X ein Anion bedeutet.

Die kationischen Farbstoffe sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden.

Beispiele für Anionen anorganischen Säuren sind Halogenide, wie Jodid, Bromid und insbesondere Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Phosphat und Perchlorat.

Bei den Anionen organischer Säuren handelt es sich z. B. um Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Monochloracetat, Trifluoracetat, Tartrat, Oxalat, Maleinat, Acrylat, Succinat, Methansulfonat und Ethansulfonat, wobei Formiat, Acetat, Propionat und Trifluoracetat besonders bevorzugt sind.

Als Alkalisalze kommen z. B. Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze in Frage, wobei die Kaliumsalze besonders bevorzugt sind.

Die Alkalisalze können entweder direkt zugesetzt, oder aber erst in der Reaktionslösung erzeugt werden, indem man das entsprechende Alkalicarbonat oder Bicarbonat in situ mit der gewünschten Säure umsetzt.

Normalerweise setzt man das Alkalisalz der organischen Säure in äquivalenter Menge oder geringem Überschuss zu dem anorganischen Anion ein, im allgemeinen 1 bis 1,3 mol Alkalisalz pro mol anorganisches Anion.

Die Umsetzung zwischen dem in Wasser schwerlöslichen Salz der kationischen organischen Verbindung mit dem Anion einer anorganischen Säure und dem Alkalisalz einer organischen Säure wird z. B. bei einer Temperatur zwischen etwa 0 °C und der Siedetemperatur des einwertigen aliphatischen Alkohols durchgeführt, vorzugsweise zwischen 15 und 100 °C.

Die kationische Verbindung wird dabei in dem Alkohol gelöst oder suspendiert, so dass ihre Konzentration z. B. etwa zwischen 2 und 80 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung bzw. Anschlammung liegt. Anschliessend wird das Alkalisalz der organischen Säure auf einmal oder vorzugsweise in mehreren Portionen zugesetzt.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol sowie n-, iso- und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol und vor allem iso-Propanol.

Nach Beendigung der Reaktion wird gegebenenfalls abgekühlt und das gebildete Alkalisalz der anorganischen Säure auf übliche Weise abgetrennt, beispielsweise durch Filtration.

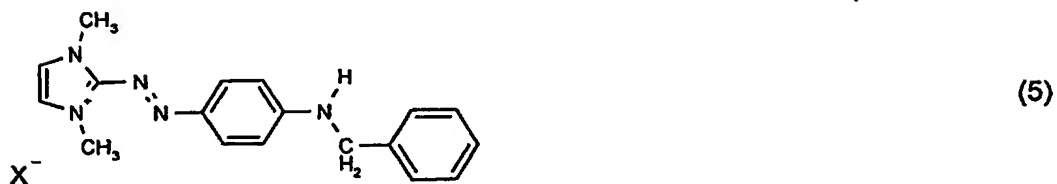
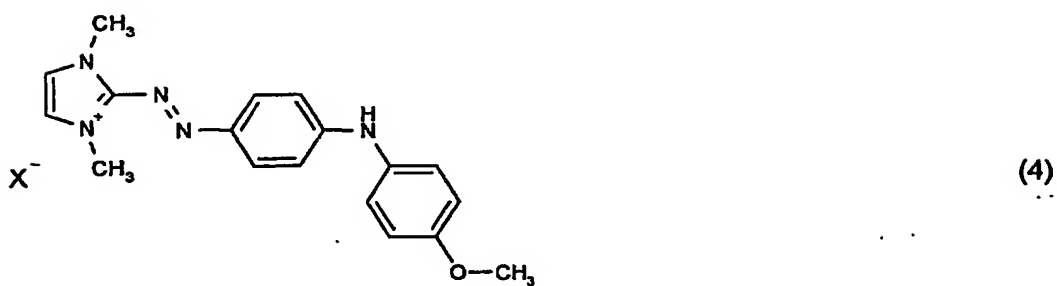
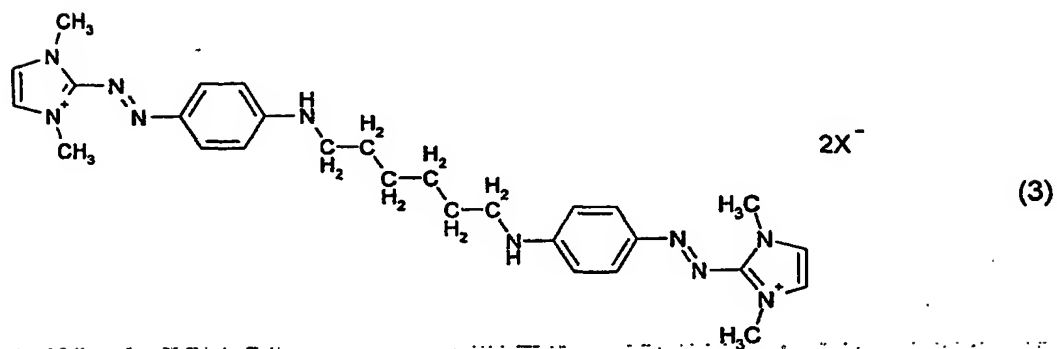
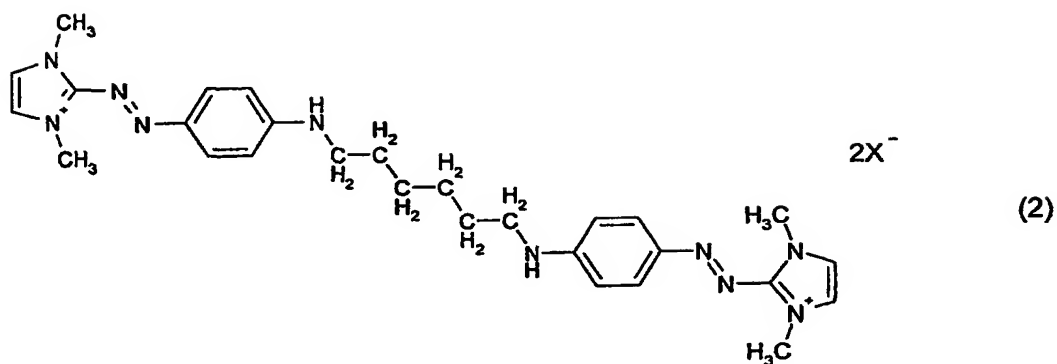
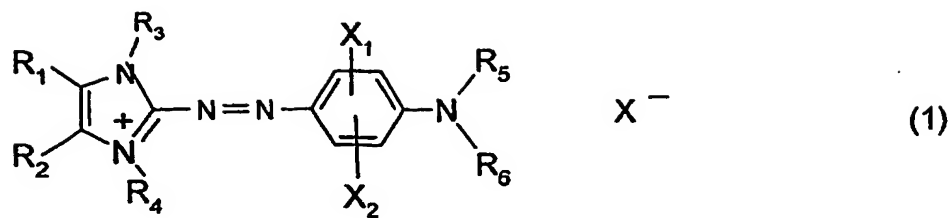
Nach der Umsetzung und Entfernung des neu gebildeten Alkalisalzes der anorganischen Säure kann der Alkohol leicht durch Destillation, gegebenenfalls unter reduziertem Druck, entfernt werden. Dadurch wird eine Zersetzung des organischen Kations normalerweise verhindert. Bei sehr hydrolyseempfindlichen Produkten empfiehlt es sich, nicht zur Trockene einzudampfen, sondern durch Zugabe von Wasser vor dem Ende der Destillation immer für eine genügende Verdünnung zu sorgen. Die wässrige Lösung kann dann gegebenenfalls lyophilisiert werden, falls ein trockenes Produkt benötigt wird.

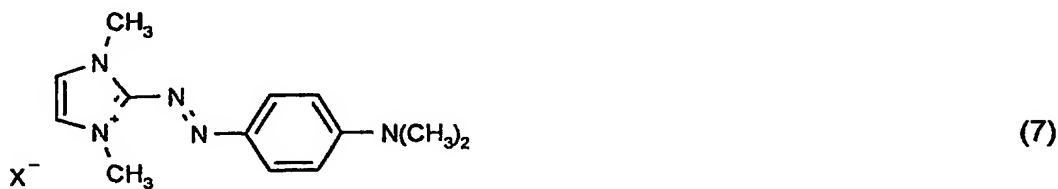
Man kann auch das erhaltene trockene Produkt wieder in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel lösen, falls eine flüssige Handelsform gewünscht wird.

Die erhaltenen leicht löslichen Salze der kationischen Verbindung sind für die üblichen Verwendungen der kationischen Verbindungen geeignet, wobei sie dank ihrer guten Löslichkeit, insbesondere in Wasser, die Herstellung konzentrierterer Lösungen erlauben.

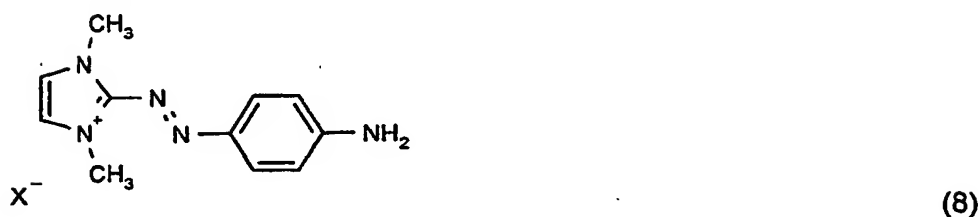
Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellen die Salze der kationischen Farbstoffe mit organischen Säuren dar. Vorzugsweise handelt es sich um Farbstoffe der Formeln







oder



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen oder Nitro,

$R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, substituiert durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder durch Phenyl,

$X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen,  $R_5$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_6$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, die jeweils unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sein können, oder worin  $R_6$  durch Phenyl oder durch  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist,

oder worin  $R_5$  and  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Piperazinring bilden, der am nicht an den Phenylring gebundenen Stickstoffatom durch  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl or Phenyl substituiert ist, oder der an diesem Stickstoffatom durch zwei solche Gruppen quaternisiert ist, wobei die als Substituenten am Stickstoffatom des Piperazinrings genannten  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- und Phenylreste unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sind,

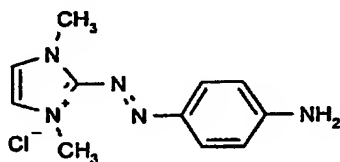
und worin  $X^-$  Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Monochloracetat, Trifluoracetat, Tartrat, Oxalat, Maleinat, Acrylat, Succinat, Methansulfonat oder Ethansulfonat bedeutet,

Die kationischen Farbstoffe eignen sich beispielsweise zum Färben von natürlichen oder synthetischen Materialien, insbesondere zum Färben von Textilmaterialien, vor allem solchen aus Polyacrylnitril, Leder, Papier oder Glasfasern.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1:

26 g des Farbstoffes der Formel



werden in 60 g Methanol auf 60 °C erwärmt. Man gibt 10 g Kaliumacetat hinzu und rührt 4 Stunden bei 60 °C. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert. Der Presskuchen wird mit 5 g Methanol nachgewaschen. Man erhält einen Rückstand von 6.5 g fast farblosem Salz, das praktisch vollständig aus Kaliumchlorid besteht. Die methanolische Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft : Man erhält 29 g eines dunkel-violetten Pulvers, das im wesentlichen das Acetat des eingesetzten Farbstoffes ist und das nur noch einen Chloridgehalt von 1.6 % hat (das Ausgangsprodukt enthält 14.1 % Chlorid) und eine Wasserlöslichkeit von über 25 % aufweist. Die Wasserlöslichkeit des eingesetzten Farbstoffchlorids beträgt nur 3.7 %.

Beispiel 2:

50 g des gleichen Farbstoffes wie im Beispiel 1 werden in 190 g Isopropanol auf 60 °C erhitzt und dann mit 23.4 g Kaliumacetat versetzt. Die Temperatur wird auf 80 °C erhöht und 7 Stunden lang beibehalten. Danach wird die heiße Lösung durch eine vorgeheizte Drucknutsche filtriert und der Rückstand mit wenig Isopropanol gewaschen. Man erhält ca. 14 g fast farbloses Salz (Kaliumchlorid). Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Abkühlen auf Raumtemperatur das Farbstoffacetat in schönen Kristallen aus. Nach Filtration, Waschen mit wenig Isopropanol und Trocknen erhält man 38.5 g in sehr reiner Form und einem Chloridgehalt von nur noch 0.6 %. Die Mutterlauge wird bei maximal 50 °C unter Vakuum zur

Trockene eingedampft und liefert 21 g eines Gemisches aus ca.85 % Farbstoffacetat und 15 % Kaliumacetat. Aus beiden Fraktionen kann eine 30 %-ige, klare, stabile, wässrige Lösung hergestellt werden.

Beispiel 3:

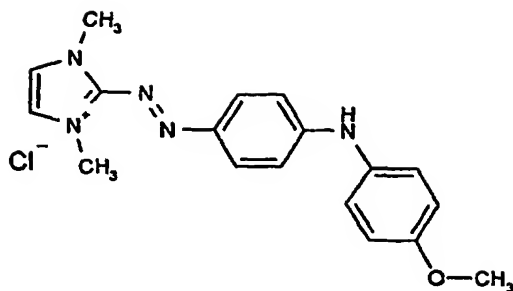
10.3 g des gleichen Eduktes wie im Beispiel 1 und 3.0 g Pottasche werden in 50 g Isopropanol suspendiert und auf 60 °C erwärmt. Dann werden 4 g wasserfreie Milchsäure zugegeben und 4 Stunden bei 60 °C weitergerührt. Dann wird die Mischung mit weiteren 64 g Isopropanol verdünnt und die Temperatur auf 80 °C erhöht, um allen Farbstoff in Lösung zu bringen. In einer auf 80 °C vorgeheizten Drucknutsche wird klarfiltriert und mit 18 g Isopropanol nachgewaschen: Man erhält einen Kaliumchloridrückstand von 2.47 g, was etwa 94 % der erwarteten Menge entspricht. Das Filtrat wird unter Rühren abgekühlt gelassen, wobei das Farbstofflactat kristallin ausfällt. Nach Filtration, Waschen und Trocknen erhält man 8.84 g dunkles Farbstoffpulver, dessen Löslichkeit in Wasser über 20 % liegt, während das Ausgangsprodukt nur zu 3.7 % löslich ist.

Beispiel 4:

Man verfährt zunächst genau wie im Beispiel 3, gibt aber anstelle der Milchsäure 3.3 g Propionsäure zu und erhöht die Temperatur sofort auf 80 °C. Nach 2 Stunden wird durch eine vorgeheizte Drucknutsche klarfiltriert und mit 65 g Isopropanol nachgewaschen. Der weitgehend farblose Klärrückstand beträgt 2.85 g und besteht zu 44.7 % aus Chlorid. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer möglichst schonend auf ca. 1/3 eingeeengt und dann unter Rühren abgekühlt gelassen. Der ausgefallene Farbstoff wird abgenutscht, mit 63 g Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 8.2 g Kristallpulver mit einem Chloridgehalt von nur noch 1.4 % (ca. 1/10 des ursprünglichen Chloridgehaltes). Die Löslichkeit des Farbstoffpropionats liegt in Wasser ebenfalls über 30 %.

Beispiel 5:

10.7 g des Farbstoffes der Formel



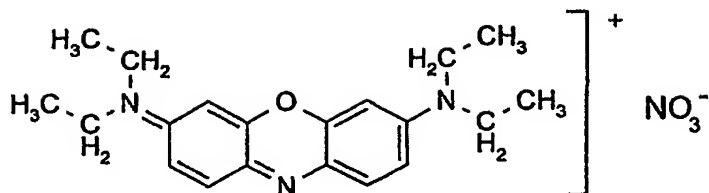
werden zusammen mit 2.6 g Kaliumformiat in 70 g Isopropanol suspendiert und auf 80 °C aufgeheizt. Ab ca. 62 °C sind die Edukte weitgehend gelöst und man sieht alsbald Salzkristalle an der Kolbenwand. Nach 4 Stunden wird durch eine vorgeheizte Drucknutsche klarfiltriert und mit 47 g Isopropanol nachgewaschen. Der trockene Rückstand wiegt 2.04 g und besteht fast vollständig aus Kaliumchlorid. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Abkühlen das Farbstoff-formiat in violetten Kristallen aus, Ausbeute 7.4 g. Die Mutterlauge wird unter Vakuum zur Trockene eingedampft und ergibt eine weitere Ausbeute von 3.75 g Farbstoff-formiat von nahezu gleicher Reinheit. Die Chloridgehalte dieser beiden Fraktionen betragen nur noch 0.5 % bzw. 0.23 %, was ebenfalls auf einen Anionenaustausch von über 95 % hinweist. Dementsprechend liegt ihre Wasserlöslichkeit über 30 %, während die des eingesetzten Chlorids nur 0.35 % beträgt.

#### Beispiel 6:

10.3 g des Farbstoffchlorids aus Beispiel 1 werden mit 3.0 g Pottasche und 11.5 g Stearinsäure in 50 g Isopropanol suspendiert und auf 60 °C aufgeheizt. Nach 4 Stunden wird die Temperatur auf 80 °C erhöht, weitere 200 g Isopropanol zugegeben und bei 80 °C durch eine geheizte Drucknutsche klarfiltriert. Auf der Nutsche bleiben 3.1 g praktisch farbloses Salz zurück. Aus der Mutterlauge fällt beim Abkühlen auf Raumtemperatur das Farbstoff-propionat als kristalliner Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mit 30 g Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 10.7 g eines braunvioletten Farbstoffpulvers. Durch Einengen der Mutterlauge lassen sich problemlos weitere 5 g Produkt in gleich guter Qualität gewinnen.

#### Beispiel 7:

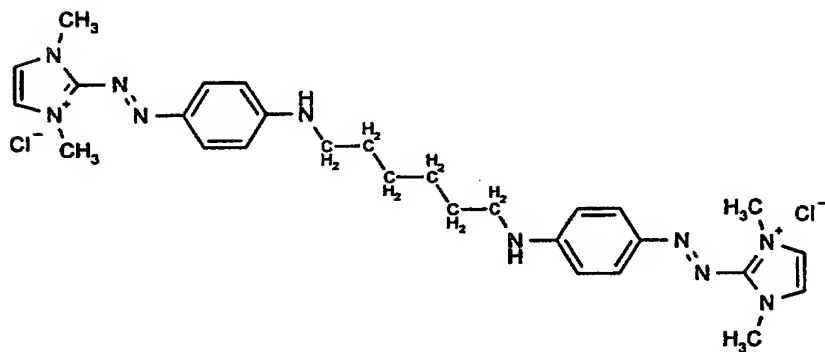
4.0 g des Oxazinfarbstoffes der Formel



werden zusammen mit 0.72 g Pottasche in 13 g Isopropanol vorgelegt. Zu der dünnflüssigen Suspension werden 1.2 g Trifluoressigsäure zugegeben, wobei die Mischung viskos wird. Beim Aufheizen wird sie aber schnell wieder dünnflüssig. Man rührt 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 60 °C, erhöht dann auf 80 °C und filtriert heiss vom ausgefallenen Salz ab. Mit wenig Isopropanol wird nachgespült. Beim Abkühlen unter Rühren fällt aus der Mutterlauge das Farbstoff-Trifluoracetat als kristalliner Niederschlag aus. Dieser wird filtriert und mit wenig Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.9 g eines Farbstoffpulvers, das sich in Wasser zu über 1.5 % löst, während das Ausgangsprodukt unter 0.4 % löslich ist. Weder das isolierte Produkt noch die viel Produkt enthaltende Mutterlauge zeigen irgendwelche Zersetzungen. Aus dem noch vorhandenen Nitrat (ca. 3 %) lässt sich schliessen, dass der Austausch zu ca. 82 % erfolgt ist. Aus der Mutterlauge lassen sich durch schonendes Einengen weitere 2.2 g Farbstoff in gleicher Qualität gewinnen.

#### Beispiel 8:

4 g des Farbstoffes der Formel



und 1.5 g Kaliumacetat werden in 20 g Isopropanol suspendiert und 5 Stunden lang bei 60 °C verrührt. Dann wird heiss klarfiltriert. Der Salzurückstand beträgt 1.12 g. Aus der Mutterlauge kristallisiert das Acetat des Farbstoffes aus. Nach Filtration und Waschen mit

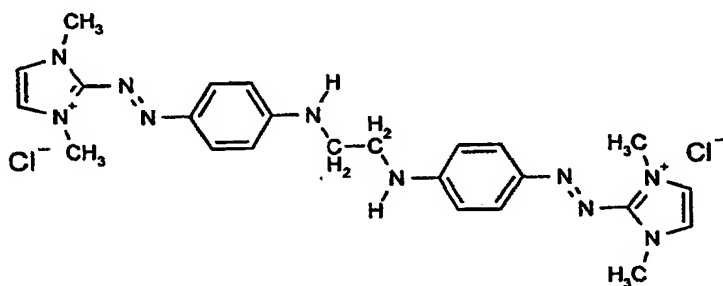
Isopropanol erhält man 3.43 g (trocken) dunkles Kristallpulver, dessen Löslichkeit in Wasser sich von <0.03% auf 3% verhundertfacht hat.

Beispiel 9:

Ersetzt man im Beispiel 8 das Kaliumacetat durch 1.3 g Kaliumformiat und erhitzt während 4 Stunden auf 80 °C, so erhält man bei ansonsten gleicher Arbeitsweise und Aufarbeitung 3.54 g des Farbstoff-Formiats, dessen Löslichkeit in Wasser ca. 1.2 % beträgt. Der Salzzrückstand aus der Klärfiltration beträgt 1.0 g.

Beispiel 10:

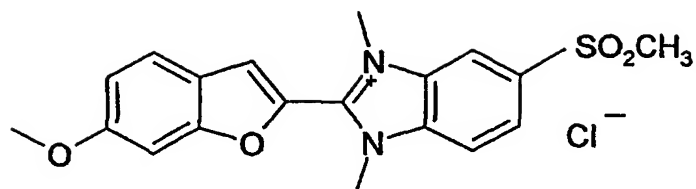
3 g der Verbindung der Formel



werden in 15 g Methanol mit 1.29 g Kaliumacetat versetzt und 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 55 °C verrührt. Es entsteht eine dünnflüssige Suspension. Beim Abkühlen fällt kein Farbstoff aus, deshalb kann die Klärfiltration bei Raumtemperatur erfolgen, Klärrückstand 1.1 g. Die Mutterlauge wird schonend bei 50 °C und 70 mbar zur Trockene eingedampft. Man erhält 3.1 g Farbstoffacetat, das sich im Gegensatz zum Ausgangsprodukt ausgezeichnet in Wasser löst.

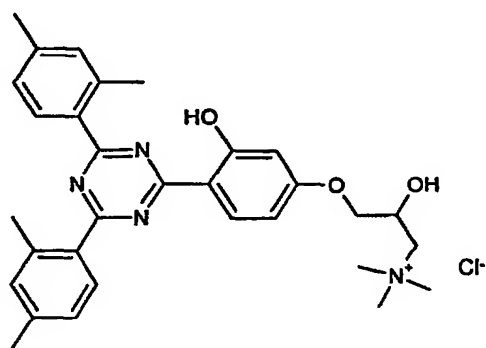
Beispiel 11:

Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise kann man auch das Chlorid des optischen Aufhellers der folgenden Formel in das Acetat umwandeln.



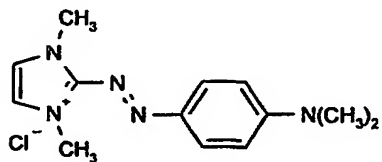
**Beispiel 12:**

Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise kann man auch das Chlorid des UV-Absorbers der folgenden Formel in das Acetat umwandeln.



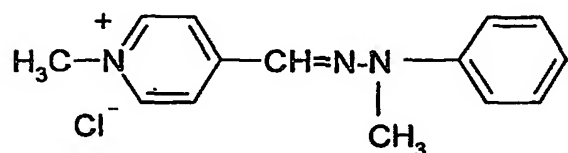
**Beispiel 13:**

Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise kann man auch das Chlorid des kationischen Farbstoffes der folgenden Formel in das Acetat umwandeln:



**Beispiel 14:**

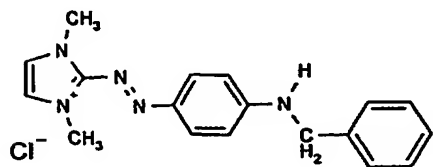
Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise kann man auch das Chlorid des kationischen Farbstoffes der folgenden Formel in das Acetat umwandeln:





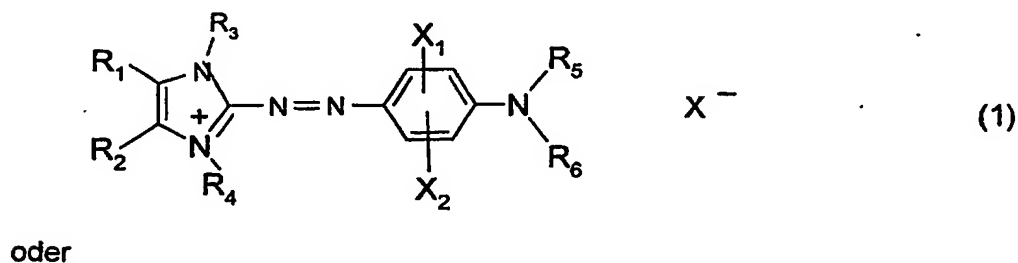
**Beispiel 15:**

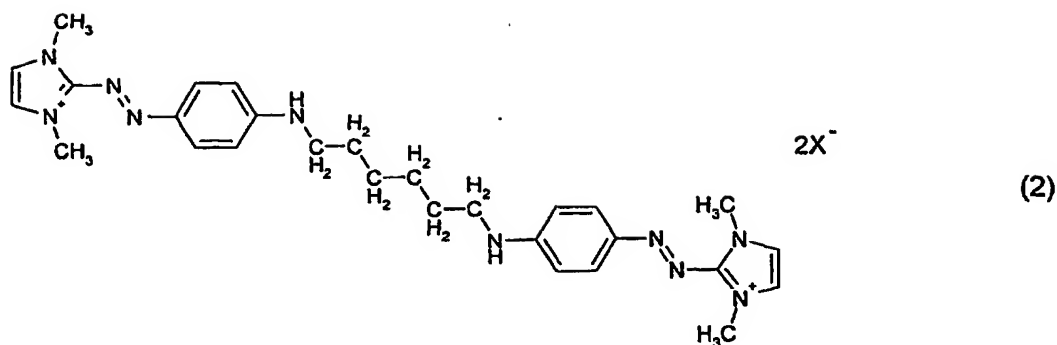
Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise kann man auch das Chlorid des kationischen Farbstoffes der folgenden Formel in das Acetat umwandeln:



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung schwerlöslicher Salze von kationischen organischen Verbindungen und anorganischen Säuren in leichter lösliche Salze von organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - a) ein in Wasser schwerlösliches Salz der kationischen organischen Verbindung mit dem Anion einer anorganischen Säure herstellt,
  - b) dieses in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit einem Alkalisalz einer organischen Säure versetzt,
  - c) das sich bildende schwerlösliche Alkalisalz der anorganischen Säure abfiltriert und
  - d) gegebenenfalls die erhaltene Lösung in eine feste Form überführt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als kationische Verbindung UV-Absorber, Weichgriffmittel für Textilien, Antimicrobica, optische Aufheller oder Farbstoffe verwendet.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen kationischen Farbstoff verwendet.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Mono- oder Disazofarbstoff verwendet.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel





einsetzt, worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen oder Nitro,

$R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ alkyl or  $C_1$ - $C_4$ alkyl,

substituiert durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN or durch Phenyl,

$X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen,

$R_5$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_6$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, die jeweils unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sein können, oder worin  $R_6$  durch Phenyl oder durch  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist,

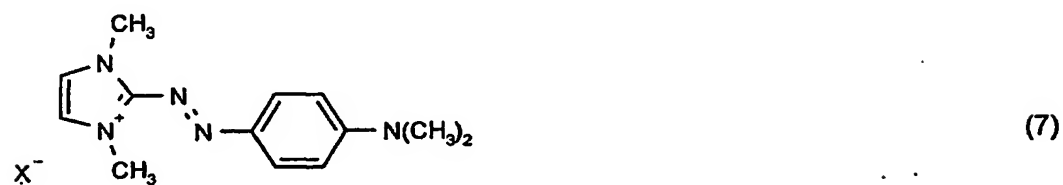
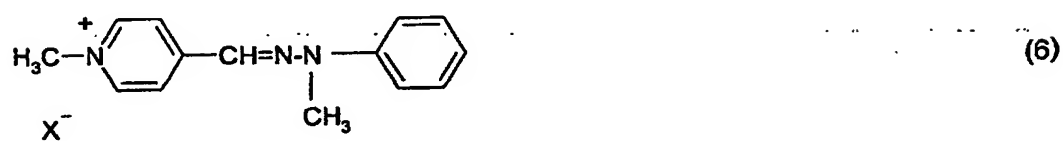
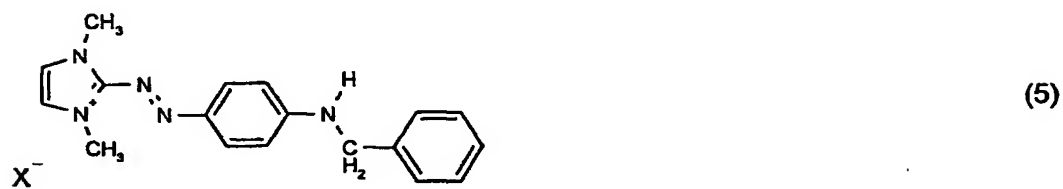
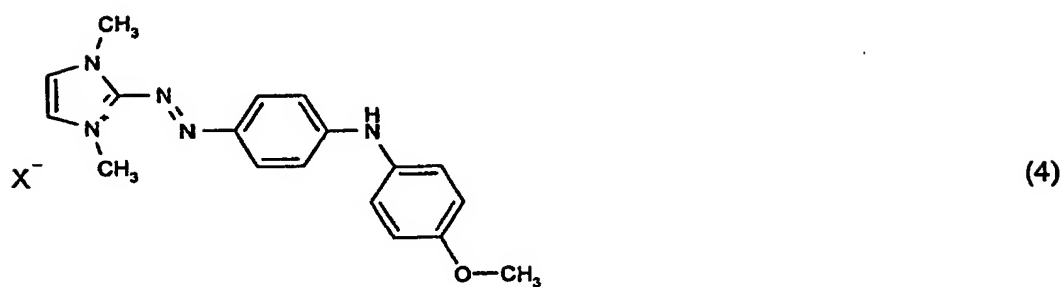
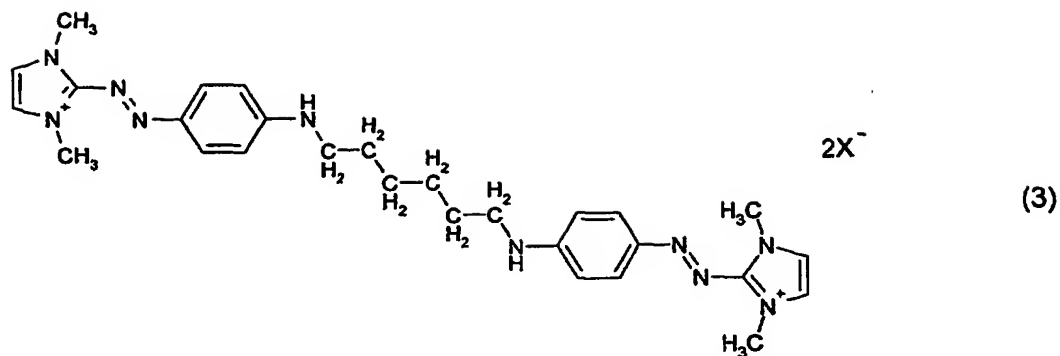
oder worin  $R_5$  and  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen

Piperazinring bilden, der am nicht an den Phenylring gebundenen Stickstoffatom durch

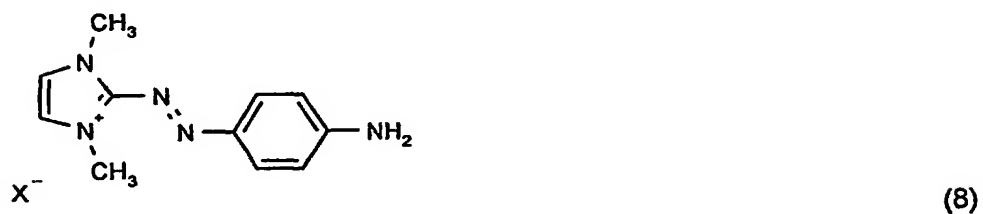
$C_1$ - $C_8$ -Alkyl or Phenyl substituiert ist, oder der an diesem Stickstoffatom durch zwei solche Gruppen quaternisiert ist, wobei die als Substituenten am Stickstoffatom des Piperazinrings genannten  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- und Phenylreste unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sind,

und worin  $X^-$  ein Anion bedeutet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel



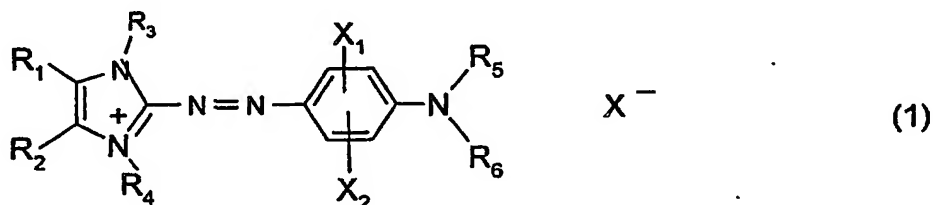
oder

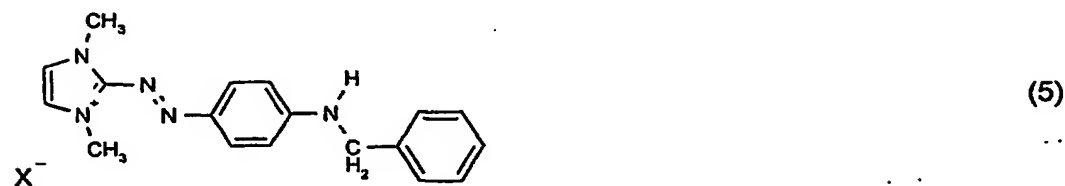
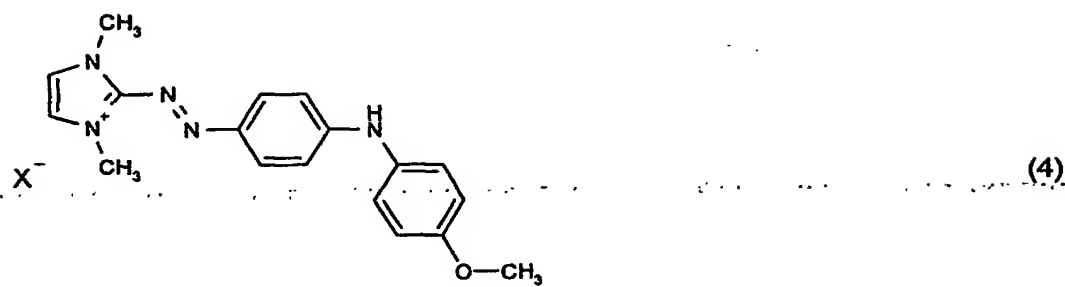
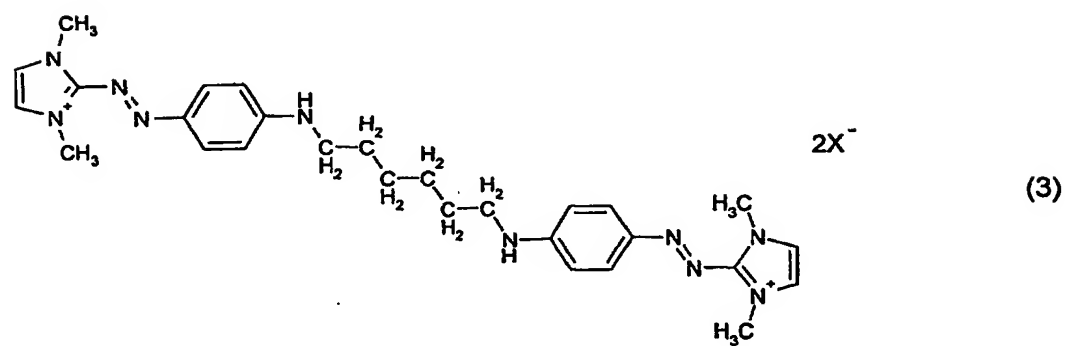
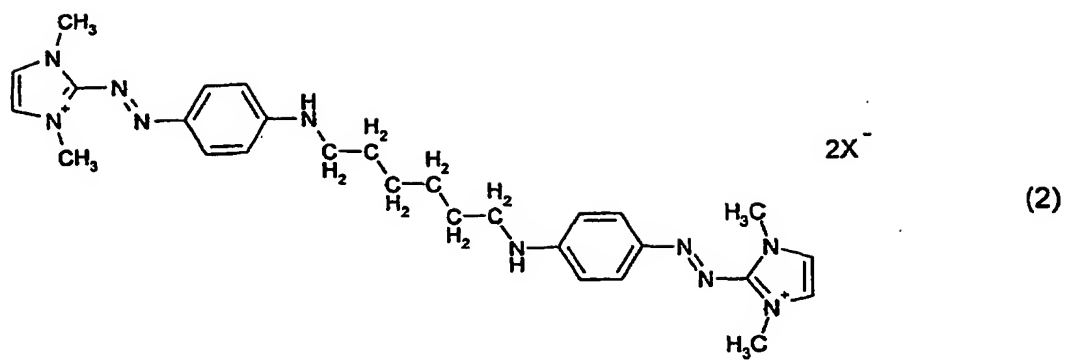


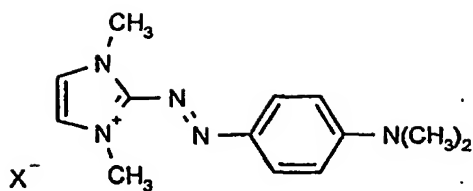
verwendet, worin X ein Anion bedeutet.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die kationische Verbindung als Jodid, Bromid, Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Phosphat oder Perchlorat einsetzt.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalisalz einer organischen Säure ein Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Monochloracetat, Trifluoracetat, Tartrat, Oxalat, Maleinat, Acrylat, Succinat, Methansulfonat oder Ethansulfonat verwendet.
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein ein Formiat, Acetat, Propionat oder Trifluoracetat verwendet.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Lithium-, Natrium- oder vor allem ein Kaliumsalz verwendet.
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkohol Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso- oder tert.-Butanol verwendet.
12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol, Ethanol, oder iso-Propanol verwendet.
13. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Salze von kationischen Verbindungen.

14. Farbstoffe der Formeln

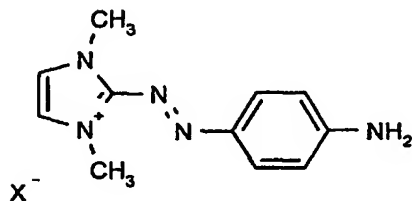






(7)

oder



(8)

worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen oder Nitro,

$R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, substituiert durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder durch Phenyl,

$X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen,

$R_5$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_6$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, die jeweils unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sein können, oder worin  $R_6$  durch Phenyl oder durch  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist,

oder worin  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Piperazinring bilden, der am nicht an den Phenylring gebundenen Stickstoffatom durch  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder Phenyl substituiert ist, oder der an diesem Stickstoffatom durch zwei solche Gruppen quaternisiert ist, wobei die als Substituenten am Stickstoffatom des Piperazinrings genannten  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- und Phenylreste unsubstituiert oder durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, CN oder Phenyl substituiert sind, und worin

$X^-$  Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Monochloracetat, Trifluoracetat, Tartrat, Oxalat, Maleinat, Acrylat, Succinat, Methansulfonat oder Ethansulfonat bedeutet,

15. Verwendung der kationischen Farbstoffe, hergestellt nach einem der Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 12 zum Färben von natürlichem oder synthetischem Material, insbesondere Textilmaterialien, Leder, Papier oder Glasfasern.

## **Zusammenfassung**

Verfahren zur Umwandlung schwerlöslicher Salze von kationischen organischen Verbindungen und anorganischen Säuren in leichter lösliche Salze von organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) ein in Wasser schwerlösliches Salz der kationischen organischen Verbindung mit dem Anion einer anorganischen Säure herstellt,
- b) dieses in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit einem Alkalisalz einer organischen Säure versetzt,
- c) das sich bildende schwerlösliche Alkalisalz der anorganischen Säure abfiltriert und
- d) gegebenenfalls die erhaltene Lösung in eine feste Form überführt.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**